

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

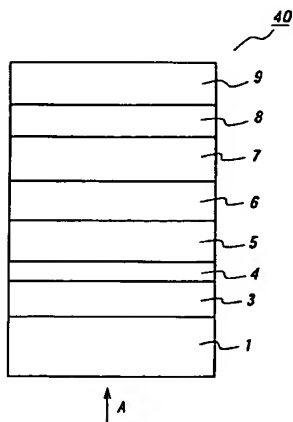
(10) 国際公開番号
WO 03/061018 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 31/04 Tokyo (JP). 株式会社半導体エネルギー研究所 (SEMI-CONDUCTOR ENERGY LABORATORY) [JP/JP]; 〒243-0036 神奈川県 厚木市 長谷 3 9 8 番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00167
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 師岡 久雄 (MO-ROOKA, Hisao) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 西 和夫 (NISHI, Kazuo) [JP/JP]; 〒243-0036 神奈川県 厚木市 長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-3725 2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
- (74) 代理人: 杉村 興作, 外 (SUGIMURA, Kosaku et al.); 〒100-0013 東京都 千代田区 霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOVOLTAIC DEVICE

(54) 発明の名称: 光起電力素子



(57) Abstract: A first transparent electrode layer (3) is formed on a substrate (1). A p-type semiconductor film (5), an i-type semiconductor film (6), and an n-type semiconductor film (7) that constitute a generating layer are formed over the transparent electrode layer (3). A second transparent electrode layer (8) is formed on the n-type semiconductor film (7). A back electrode layer (9) is formed on the second transparent electrode layer (8). An intermediate layer (4) of a predetermined material is formed between the first transparent electrode layer (3) and the p-type semiconductor film (5). Thus a photovoltaic device (40) having an improved generation efficiency (conversion efficiency) is fabricated.

(57) 要約:

基板 1 上に第 1 の透明電極層 3 を形成し、この透明導電膜 3 の上方において、発電層を構成する p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 を順次形成する。また、n 型半導体膜 7 上において第 2 の透明電極層 8 を形成し、この第 2 の透明電極層 8 上に背面電極層 9 を形成する。さらに、第 1 の透明電極層 3 と p 型半導体膜 5 との間に、所定の材料からなる中間層 4 を形成して、光起電力素子 40 を作製し、その発電効率 (変換効率) を向上させる。



(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光起電力素子

技術分野

本発明は、光起電力素子に関し、さらに詳しくは太陽電池などを構成する半導体素子として好適に用いることのできる光起電力素子に関する。

背景技術

気相法を用いて作製した光起電力素子は低コストの薄膜太陽電池として期待されさまざまな研究がなされている。そして、このような光起電力素子として、現在以下に示す構成のものについて盛んに研究が行なわれている。

図 1 は、従来の光起電力素子の一例を示す構成図である。図 1 に示す光起電力素子 10 は、ガラスや、ポリエチレンテレフタレート (PEN)、ポリエーテルサルフォン (PES)、ポリエチエンテレフタレート (PET) などの透光性材料からなる基板 1 と、この基板 1 上に形成された第 1 の透明電極層 3 と、この透明電極層 3 上に順次に形成された p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 とを具えている。p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 は発電層を構成する。さらに、n 型半導体膜 7 上には第 2 の透明電極層 8 が設けられ、さらに第 2 の透明電極層 8 上にはアルミニウム、銀、チタンなどの金属材料からなる背面電極層 9 が設けられている。

図 1 に示す光起電力素子 10 においては、矢印 A で示すように、光起電力素子 10 の基板 1 側から光を入射させ、基板 1 と背面電極層 9 との間で入射光を多重反射させて、p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 からなる発電層により効率良く発電を行なう。

図 2 は、従来の光起電力素子の他の例を示す構成図である。なお、同様の構成要素に対しては同じ参照符号を用いて表している。図 2 に示す光起電力素子 20

は、アルミニウム、銀、チタンなどの金属材料からなる基板 1 1 上において、第 1 の透明電極層 3、n 型半導体膜 7、i 型半導体膜 6、p 型半導体膜 5、及び第 2 の透明電極層 8 が順次積層されてなる。この場合においては、矢印 B で示すように、光起電力素子 2 0 の第 2 の透明電極層 8 側から光を入射させ、この第 2 の透明電極層 8 と基板 1 1 との間で入射光を多重反射させて、n 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び p 型半導体膜 7 からなる発電層により効率良く発電を行なう。

図 3 は、従来の光起電力素子のその他の例を示す構成図である。なお、同様の構成要素に対しては同じ参照符号を用いて表している。図 3 に示す光起電力素子 3 0 は、上述した透光性材料からなる第 1 の基板 1 上において、上述した金属材料からなる第 2 の基板 2 を有し、この第 2 の基板 2 上において、第 1 の透明電極層 3、n 型半導体膜 7、i 型半導体膜 6、p 型半導体膜 5、及び第 2 の透明電極層 8 が順次積層されてなる。この場合においても、矢印 C で示す第 2 の透明電極層 8 側から光を入射させ、透明電極層 8 と第 1 の基板 1 及び第 2 の基板 2 との間で入射光を多重反射させて、n 型半導体膜 7、i 型半導体膜 6、及び p 型半導体膜 5 からなる発電層により効率良く発電を行なう。

なお、図 1 ～図 3 に示す光起電力素子 1 0、2 0 及び 3 0 において、発電層を構成する p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 は例えばアモルファスシリコンから構成され、さらに p 型半導体膜 5 にはボロンなどがドーパントとして添加され、n 型半導体膜 7 にはリンなどがドーパントとして添加されている。

しかしながら、図 1 ～図 3 に示すような光起電力素子 1 0、2 0 及び 3 0 においては、十分な発電効率（変換効率）を得ることができず、実用的な薄膜太陽電池として使用するには不十分であった。

発明の開示

本発明は、基板と、この基板上に形成された第 1 の透明電極層と、この第 1 の透明電極層上に形成された発電層と、この発電層上に形成された第 2 の透明電極

層とを具え、前記発電層は、第1の導電型の半導体膜、真性半導体膜、及び前記第1の導電型と異なる第2の導電型の半導体膜が順次に積層されてなる光起電力素子において、実用的な薄膜太陽電池として使用するに足る発電効率（変換効率）を得ることを目的とする。

上記目的を達成すべく、本発明は、基板と、この基板上に形成された第1の透明電極層と、この第1の透明電極層上に形成された発電層と、この発電層上に形成された第2の透明電極層とを具え、前記発電層は、第1の導電型の半導体膜、真性半導体膜、及び前記第1の導電型と異なる第2の導電型の半導体膜が順次に積層されてなる光起電力素子であって、

前記第1の透明電極層と前記発電層との間に酸化物を除く所定の材料からなる中間層を設けたことを特徴とする、光起電力素子に関する。

本発明者らは、図1～図3に示すような光起電力素子10、20及び30において、薄膜太陽電池として実用に足る、十分に高い発電効率（変換効率）を得るべく鋭意検討を実施した。そして、光起電力素子10、20及び30において、第1の透明電極層に代えて通常の金属電極層を用いた場合においては、十分に高い発電効率を得ることができることから、十分に高い発電効率を得られないのは透明電極層に起因していることを見出した。

上述したように、発電層を構成する半導体膜はアモルファスシリコンなどから構成され、これらの半導体膜はシランガス及び水素ガスをを用いたプラズマCVD法によって形成される。かかる場合、半導体膜の膜質の改善を促進すべく、シランガスに対して比較的多量の水素ガスが用いられる。このため、多量の水素ガスがプラズマ雰囲気中で反応性の高い水素イオンや水素ラジカルなどとして存在する。

一方、これらの半導体膜は透明電極層上に形成されるため、上述した半導体膜の形成工程において、前記透明電極層は多量の水素イオンや水素ラジカルを含むプラズマ雰囲気に晒されることになる。この結果、透明電極層の表面近傍におい

て、前記透明電極層を構成する材料がその構成元素毎に分解される。分解された構成元素の一部は前記プラズマ雰囲気中に取り込まれるため、前記半導体膜はシランガスや水素ガスの他に、これら構成元素を不純物として含むことになる。

そして、特に前記透明電極層はその構成元素として酸素元素を含むため、この酸素元素も前記プラズマ雰囲気中に取り込まれることにより、半導体膜の膜質を大きく劣化させてしまう。この結果、最終的に得た光起電力素子の発電効率を劣化させてしまうことを見出した。

その結果、本発明に従って、下地層となる透明電極層と複数の半導体膜から構成される発電層との間に、酸化物を除く所定の材料からなる中間層を介在させることによって、前記透明電極層を構成する材料の、プラズマによる分解を抑制することができることを見出した。この場合、前記中間層は、半導体膜を作製する際に生成させるプラズマに対してパッシベーション膜として機能すると考えられる。

なお、特開平 2-109375 号公報においては、酸化タンタルからなる薄膜を透明電極層と p 型半導体薄膜との間に設け、前記酸化タンタル薄膜を前記透明電極層に対するパッシベーション膜として使用することが開示されている。また、特開 2001-60703 号公報においては、亜鉛、チタン、アンチモン、ジルコニウム、シリコン、ニオブ、アルミニウム、鉄及びクロムから選ばれる少なくとも一種の元素と、錫とを含む酸化物を主成分とし、透明電極層の 1%~10% の厚さを有する薄膜を、前記透明電極層に対する保護膜として使用することが開示されている。

このような酸化膜は、本願発明の光起電力素子における中間層に相当するものであるが、上述したような酸化物からなる薄膜を中間層として使用し、保護膜としての機能を向上させるべく、比較的厚く形成した場合などにおいては、光起電力素子の抵抗値が著しく増大してしまい、変換効率などの諸特性を劣化させてしまう。その結果、上述した中間層を設けて透明電極層に対するパッシベーション

性を向上させた場合においても、光起電力素子としての特性は変化がなく、目的とする十分な特性を得ることはできない。

また、透明電極層を構成する材料のプラズマによる分解を抑制すべく、前記透明電極層を構成する材料系などについても種々検討したが十分なものではなかった。

図1に示すように、基板を所定の透光性材料から構成し、前記第2の透明電極層上において所定の金属材料からなる背面電極層を具える場合、前記中間層は、Fe、Ni、Cr、W、Ti、Ag、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい（第1の光起電力素子）。この場合においては、入射光の多重反射がより効果的に行なわれ、発電効率がさらに向上するとともに、曲線因子（FF）などの諸特性も改善することができる。

また、図2に示すように、基板を所定の金属材料から構成する場合、前記中間層は、Fe、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい（第2の光起電力素子）。この場合においても、入射光の多重反射がより効果的に行なわれ、発電効率がさらに向上するとともに、曲線因子（FF）などの諸特性も改善することができる。

さらに、図3に示すように、前記基板を所定の透光性材料からなる第1の基板と、この第1の基板上に形成された所定の金属材料からなる第2の基板とから構成する場合において、前記中間層は、Fe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい（第3の光

起電力素子)。この場合においても、入射光の多重反射がより効果的に行なわれ、発電効率がさらに向上するとともに、曲線因子 (F F) などの諸特性も改善することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来の光起電力素子の一例を示す構成図である。

図 2 は、従来の光起電力素子の他の例を示す構成図である。

図 3 は、従来の光起電力素子のその他の例を示す構成図である。

図 4 は、本発明の光起電力素子の一例を示す構成図である。

図 5 は、本発明の光起電力素子の他の例を示す構成図である。

図 6 は、本発明の光起電力素子のその他の例を示す構成図である。

図 7 は、光起電力素子の耐高温試験の結果を示すグラフである。

図 8 は、変換効率 (E f f) の中間層の膜厚依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を、図面と関連させながら発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。

図 4 は、本発明の光起電力素子の一例を示す構成図である。なお、図 1～図 3 に示す構成要素と同様の構成要素に対しては、同じ参照符号を用いている。図 4 に示す光起電力素子 40 は、基板 1 と、この基板 1 上に形成された第 1 の透明電極層 3 と、この第 1 の透明電極層 3 の上方に順次に形成された p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 とを具えている。p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 は発電層を構成する。また、n 型半導体膜 7 上において第 2 の透明電極層 8 を有し、この第 2 の透明電極層 8 上において背面電極層 9 を有している。さらに、第 1 の透明電極層 3 と前記発電層を構成する p 型半導体膜 5 との間には、酸化物を除く所定の材料からなる中間層 4 が設けられている。

前述したように、基板 1 は、例えば、ガラスや、ポリエチレンテレフタレート

(PEN)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエチエンテレフタレート(PET)などの透光性材料から構成する。特に、生産性の観点より、PEN、PES及びPETなどの有機材料からなるフィルムを用いることが好ましい。背面電極層8は、アルミニウム、銀、チタンなどの金属材料から構成される。このような場合、中間層4は、Fe、Ni、Cr、W、Ti、Ag、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい(第1の光起電力素子)。この場合においては、矢印A方向からの入射光の多重反射がより効果的に行なわれ、発電効率がさらに向上するとともに、曲線因子(FF)などの諸特性も改善することができる。

発電層を構成するp型半導体膜5、i型半導体膜6、及びn型半導体膜7はアモルファスシリコンなどから構成することができる。したがって、当初、中間層4を上述した金属材料から構成し、中間層4を含むアセンブリに対して所定の熱処理を施し、隣接した発電層からシリコン粒子を中間層4内に拡散させて前記金属材料と結合させることによって、中間層4をシリサイドを含むように形成することもできる。

中間層4の厚さは、前記発電層を構成する各半導体膜をプラズマCVD法で作製する場合に生成されるプラズマに対してパッシベーション膜として機能するものであれば、その厚さについては特に限定されない。しかしながら、その上限値は20nmであることが好ましく、さらには10nmであることが好ましい。同様に、その下限値は0.5nmであることが好ましく、さらには2nmであることが好ましい。

これによって、作製方法や作製条件などに起因することなく、パッシベーション膜として機能する中間層4を安定して得ることができる。また、0.5nmより薄くなると、O₂などの不純物に対するバリア層などとして機能しなくなる場合がある。また、20nmを超えて厚くなると、光起電力素子全体として透過率

が低下する場合がある。

中間層 4 は、スパッタリング法、蒸着法、及び CVD 法など公知の成膜手法を用いて形成することができる。

また、前記発電層を構成する p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 は、前述したように、主としてプラズマ CVD 法によって形成されたアモルファスシリコンから構成される。しかしながら、熱フィラメントを用いる触媒 CVD 法によって形成されたアモルファスシリコンから構成することもできる。

触媒 CVD 法を用いる場合、原料ガスが熱フィラメントに接触することによって、反応性に富むラジカルが生成される。このラジカルが透明導電膜 3 と接触すれば、透明導電膜 3 の表面近傍を構成する材料は構成元素毎に分解されて、特に分解生成した酸素元素に起因して光起電力素子 30 の発電効率が劣化してしまう。したがって、プラズマ CVD 法のみならず、触媒 CVD 法を用いて前記発電層を形成する場合においても、中間層 4 はパッシベーション膜として有効に機能する。

なお、p 型半導体膜 5 の厚さは 10 nm～20 nm であり、i 型半導体膜 6 の厚さは 350 nm～450 nm であり、n 型半導体膜 7 の厚さは 20 nm～40 nm である。

なお、上述した第 1 の光起電力素子においては、第 1 の透明電極層 3 は、例えば、SnO、ITO、及び ZnO など公知の透明導電材料から厚さ 60 nm～80 nm に形成する。また、第 2 の透明電極層 8 は、例えば、SnO、ITO、及び ZnO など公知の透明導電材料から厚さ 60 nm～80 nm に形成する。また、背面電極層 9 の厚さは 200 nm～400 nm である。

また、第 1 の透明電極層 3、第 2 の透明電極層 8、及び背面電極層 9 は、スパッタリング法、蒸着法、及び CVD 法など公知の成膜手段を用いて作製することができる。

多重反射による発電効率の観点から、特に第 1 の透明電極層 3 は ZnO から構成され、第 2 の透明電極層 8 は ITO から構成されることが好ましい。

図5は、本発明の光起電力素子の他の例を示す構成図である。なお、図1～図4に示す構成要素と同様の構成要素に対しては、同じ参照符号を用いている。図5に示す光起電力素子50においては、基板11上において、第1の透明電極層3を有し、この第1の透明電極層3上方において、n型半導体膜7、i型半導体膜6、p型半導体膜5、及び第2の透明電極層8が順次積層されてなる。そして、第1の透明電極層3とn型半導体膜7との間には所定の材料からなる中間層4が設けられている。

前述したように、基板11はステンレス、アルミニウム、銀、チタンなどの金属材料から構成する。特に、生産性の観点より、箔状のステンレスから構成することが好ましい。この場合、中間層4は、Fe、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい（第2の光起電力素子）。この場合においては、矢印B方向からの入射光の多重反射がより効果的に行なわれ、発電効率がさらに向上するとともに、曲線因子（FF）などの諸特性も改善することができる。

なお、中間層4の厚さは、同様の理由から、上記第1の光起電力素子と同様の大きさに設定することが好ましく、同様の成膜手段によって形成することができる。

なお、発電層を構成するn型半導体膜7、i型半導体膜6、及びp型半導体膜5はプラズマCVD法や触媒CVD法などにより、アモルファスシリコンなどから構成することができ、n型半導体膜7の厚さは20nm～40nm、i型半導体膜6の厚さは350nm～450nm、p型半導体膜5の厚さは10nm～20nmとすることができる。

第1の透明電極層3は、例えば、SnO、ITO、及びZnOなど公知の透明導電材料から厚さ60nm～80nmに形成する。また、第2の透明電極層8は、

例えば、 SnO 、 ITO 、及び ZnO など公知の透明導電材料から厚さ 60 nm ～ 80 nm に形成する。なお、第1の透明電極層3及び第2の透明電極層8は、スパッタリング法、蒸着法、及び CVD 法など公知の成膜手段を用いて作製することができる。

多重反射による発電効率の観点から、特に第1の透明電極層3は ZnO から構成され、第2の透明電極層8は ITO から構成されることが好ましい。

図6は、本発明の光起電力素子のその他の例を示す構成図である。なお、図1～図5に示す構成要素と同様の構成要素に対しては、同じ参照符号を用いている。図6に示す光起電力素子60は、第1の基板1上において第2の基板2を有し、この第2の基板2上において第1の透明電極層3を有している。そして、第1の透明電極層3上方において、 n 型半導体膜7、 i 型半導体膜6、 p 型半導体膜7、及び第2の透明電極層8が順次積層されてなる。また、第1の透明電極層3と n 型半導体膜7との間には所定の材料からなる中間層4が設けられている。

前述したように、第1の基板1は、ガラスや、ポリエチレンテレフタレート（ PEN ）、ポリエーテルサルフォン（ PES ）、ポリエチエンテレフタレート（ PET ）などの透光性材料から構成する。特に、生産性の観点より、 PEN 、 PES 及び PET などの有機材料からなるフィルムを用いることが好ましい。また、第2の基板2は、ステンレス、アルミニウム、銀、チタンなどの金属材料から構成する。特に、生産性の観点より、箔状のステンレスから構成することが好ましい。

この場合、中間層4は、 Fe 、 V 、 Mn 、 Co 、 Zr 、 Nb 、 Pt 、 Ni 、 Cr 、 W 、 Ti 、 Ta 、及び Mo の金属、並びに Fe 、 V 、 Mn 、 Co 、 Zr 、 Nb 、 Pt 、 Ni 、 Cr 、 W 、 Ti 、 Ta 、及び Mo のシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種から構成することが好ましい（第3の光起電力素子）。この場合においても、矢印C方向からの入射光の多重反射がより効果的に行なわれ、発電効率がさらに向上するとともに、曲線因子（ FF ）などの諸特性も改善することができる。

なお、中間層 4 の厚さは、同様の理由から、上記第 1 の光起電力素子と同様の大きさに設定することが好ましく、同様の成膜手段によって形成することができる。

また、発電層を構成する p 型半導体膜 5、i 型半導体膜 6、及び n 型半導体膜 7 はプラズマ CVD 法や触媒 CVD 法などにより、アモルファスシリコンなどから構成することができ、n 型半導体膜 7 の厚さは 20 nm～40 nm、i 型半導体膜 6 の厚さは 350 nm～450 nm、p 型半導体膜 5 の厚さは 10 nm～20 nm とすることができる。

第 1 の透明電極層 3 は、例えば、SnO、ITO、及び ZnO など公知の透明導電材料から厚さ 60 nm～80 nm に形成する。また、第 2 の透明電極層 8 は、例えば、SnO、ITO、及び ZnO など公知の透明導電材料から厚さ 60 nm～80 nm に形成する。なお、第 1 の透明電極層 3 及び第 2 の透明電極層 8 は、スパッタリング法、蒸着法、及び CVD 法など公知の成膜手段を用いて作製することができる。

多重反射による発電効率の観点から、特に第 1 の透明電極層 3 は ZnO から構成され、第 2 の透明電極層 8 は ITO から構成されることが好ましい。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例 1～3)

本実施例では、図 4 に示す構成を有する第 1 の光起電力素子を作製した。基板として、厚さ 75 μ m の PEN フィルムを用い、この PEN フィルムを DC マグネトロンスパッタ装置内に設置した後、第 1 の透明電極層としての ZnO 膜を厚さ 70 nm に形成した。なお、スパッタリングは、ZnO ターゲットを用い、Ar 圧 0.5 Pa、投入電力 2.0 W/cm² なる条件で実施した。

次いで、同じく DC マグネトロンスパッタ装置を用いて、中間層としての Ni 膜を厚さ 2 nm、5 nm、及び 10 nm に形成した。なお、スパッタリングは、

Niターゲットを用い、Ar圧0.5Pa、投入電力0.5W/cm²なる条件で実施した。

次いで、プラズマCVD法により発電層を作製した。ZnO膜及びNi膜を有するPENフィルムをプラズマCVD装置内に設置し、160℃に加熱した。次いで、B₂H₆ガス、H₂ガス、及びSiH₄ガスをそれぞれ0.02sccm、800sccm、及び4sccmの流量で流し、圧力266.6Pa、投入電力180mW/cm²なる条件で、p型半導体としてのp型のボロンドープ微結晶シリコン膜を厚さ10nmに形成した。

次いで、SiH₄ガス及びH₂ガスをそれぞれ50sccm及び500sccmの流量で流し、圧力266.6Pa、投入電力50mW/cm²なる条件で、i型半導体膜としての真性アモルファスシリコン膜を厚さ400nmに形成した。次いで、PH₃、H₂ガス、及びSiH₄ガスをそれぞれ0.06sccm、500sccm、及び5sccmの流量で流し、圧力133.3Pa、投入電力60mW/cm²なる条件で、n型半導体膜としてのn型のリンドープ微結晶シリコン膜を厚さ30nmに形成した。

次いで、PENフィルムをDCマグネトロンスパッタ装置内に設置した後、第2の透明電極層としてのITO膜を厚さ60nmに形成した。なお、スパッタリングは、ITOターゲットを用い、Ar圧0.4Pa、酸素圧0.08Pa、投入電力0.3W/cm²なる条件で実施した。次いで、背面電極層としてのAl膜を厚さ300nmに形成した。なお、スパッタリングは、Alターゲットを用い、Ar圧0.5Pa、投入電力2.2W/cm²なる条件で実施した。このようにして得た光起電力素子の変換効率(Eff)、曲線因子(FF)、及び積層方向における抵抗値(Rse)を表1に示す。

(比較例1)

中間層を形成しない以外は、実施例1～3と同様にして光起電力素子を作製した。このようにして得た光起電力素子の変換効率(Eff)、曲線因子(FF)、

及び積層方向における抵抗値 (R_{se}) を表 1 に示す。

【表 1】

	中間層 (Ni 膜) 厚さ (nm)	Eff (%)	FF	R_{se} (Ω)
実施例 1	2	6.26	0.655	25.2
実施例 2	5	6.48	0.683	23.3
実施例 3	10	6.62	0.696	20.5
比較例 1	0	6.15	0.629	32

表 1 から明らかなように、実施例 1～3 において得られた Ni 膜からなる中間層を有する光起電力素子は、比較例 1 において得られた中間層を有しない光起電力素子と比較して、変換効率及び曲線因子が増大し、薄膜太陽電池として使用することのできる実用的な特性を有することが分かる。

なお、実施例 1～3 における光起電力素子は、比較例 1 における光起電力素子との抵抗値を比較して、積層方向の抵抗値が減少している。したがって、中間層を設けることによって、ZnO 透明導電膜のプラズマに起因した分解が抑制され、発電層を構成する各半導体膜の酸素元素による膜質劣化が抑制されたことが推察される。

なお、中間層として Co 膜及び Ni-50 原子% Co 合金膜を用いた場合にも同様の結果が得られた。さらに、Ni:Si=1:2 の原子比のターゲットを用いて成膜した、Ni シリサイド膜を用いた場合にも同様の結果が得られた。

(実施例 4～6)

本実施例では、図 6 に示す構成を有する第 2 の光起電力素子を作製した。第 1 の基板として、厚さ 75 μ m の PEN フィルムを用い、この PEN フィルムを DC マグネトロンスパッタ装置内に設置した後、第 2 の基板としての Al 膜を厚さ 300 nm に形成した。なお、スパッタリングは、Al ターゲットを用い、Ar

圧 0.5 Pa 、投入電力 2.2 W/cm^2 なる条件で実施した。次いで、第1の透明電極層としての ZnO 膜を厚さ 90 nm に形成した。なお、スパッタリングは、 ZnO ターゲットを用い、 Ar 圧 0.5 Pa 、投入電力 2.0 W/cm^2 なる条件で実施した。

次いで、同じく DC マグネトロンスパッタ装置を用いて、中間層としての Ni 膜を厚さ 2 nm 、 5 nm 、及び 10 nm に形成した。なお、スパッタリングは、 Ni ターゲットを用い、 Ar 圧 0.5 Pa 、投入電力 0.5 W/cm^2 なる条件で実施した。

次いで、プラズマ CVD 法により発電層を作製した。 ZnO 膜及び Ni 膜を有する PEN フィルムをプラズマ CVD 装置内に設置し、 160°C に加熱した。次いで、 PH_3 、 H_2 ガス、及び SiH_4 ガスをそれぞれ 0.06 sccm 、 500 sccm 、及び 5 sccm の流量で流し、圧力 133.3 Pa 、投入電力 60 mW/cm^2 なる条件で、 n 型半導体膜としての n 型のリンドーブ微結晶シリコン膜を厚さ 30 nm に形成した。

次いで、 SiH_4 ガス及び H_2 ガスをそれぞれ 50 sccm 及び 500 sccm の流量で流し、圧力 266.6 Pa 、投入電力 50 mW/cm^2 なる条件で、 i 型半導体膜としての真性アモルファスシリコン膜を厚さ 400 nm に形成した。次いで、 B_2H_6 ガス、 H_2 ガス、及び SiH_4 ガスをそれぞれ 0.02 sccm 、 800 sccm 、及び 4 sccm の流量で流し、圧力 266.6 Pa 、投入電力 180 mW/cm^2 なる条件で、 p 型半導体としての p 型のボロンドープ微結晶シリコン膜を厚さ 10 nm に形成した。

次いで、PEN フィルムを DC マグネトロンスパッタ装置内に設置した後、第2の透明電極層としての ITO 膜を厚さ 60 nm に形成した。なお、スパッタリングは、 ITO ターゲットを用い、 Ar 圧 0.4 Pa 、酸素圧 0.08 Pa 、投入電力 0.3 W/cm^2 なる条件で実施した。このようにして得た光起電力素子の変換効率 (Eff)、曲線因子 (FF)、及び積層方向における抵抗値 (Rse)

を表 2 に示す。

(比較例 2)

中間層を形成しない以外は、実施例 4～6 と同様にして光起電力素子を作製した。このようにして得た光起電力素子の変換効率 (E f f)、曲線因子 (F F)、及び積層方向における抵抗値 (R s e) を表 2 に示す。

【表 2】

	中間層 (N i 膜) 厚さ (nm)	E f f (%)	F F	R s e (Ω)
実施例 4	2	7. 6 0	1. 6 6 8	1 3. 3
実施例 5	5	7. 7 3	0. 6 8 3	1 2
実施例 6	1 0	6. 1 3	0. 7 2	1 0. 5
比較例 2	0	7. 4 4	0. 6 3 8	2 3. 9

表 2 から明らかなように、実施例 4～6 において得られた N i 膜からなる中間層を有する光起電力素子は、比較例 2 において得られた中間層を有しない光起電力素子と比較して、変換効率及び曲線因子が増大し、薄膜太陽電池として使用することのできる実用的な特性を有することが分かる。

なお、実施例 4～6 における光起電力素子は、比較例 2 における光起電力素子との抵抗値を比較して、積層方向の抵抗値が減少している。したがって、中間層を設けることによって、Z n O 透明導電膜のプラズマに起因した分解が抑制され、発電層を構成する各半導体膜の酸素元素による膜質劣化が抑制されたことが推察される。

なお、中間層として C o 膜及び N i - 5 0 原子 % C o 合金膜を用いた場合にも同様の結果が得られた。さらに、N i : S i = 1 : 2 の原子比のターゲットを用いて成膜した、N i シリサイド膜を用いた場合にも同様の結果が得られた。

(実施例 7 及び比較例 3)

実施例 1～3 と同様にして厚さ 1 nm の Ni 膜からなる中間層を有する光起電力素子を 3 サンプル作製し、比較例 1 と同じ構成の光起電力素子を 3 サンプル作製し、これら光起電力素子に対して 150℃ で耐高温試験を実施した。結果を図 7 に示す。なお、縦軸は、当初の変換効率を 1 とした場合における、変換効率の変化率を表し、横軸は試験時間（時間）を表す。図 7 から明らかなように、光起電力素子が中間層を有する場合は、中間層を有しない場合と比較して変換効率の変化が小さく、発電層を構成する各半導体膜の膜質劣化が少ないため、長期信頼性にも優れていることが分かる。

（比較例 4～7）

Ni 中間層に代えて、厚さ 2 nm 及び 5 nm の酸化タンタル中間層、並びに厚さ 2 nm 及び 5 nm の酸化ジルコニウム中間層をそれぞれ用いた以外は、実施例 1～3 と同様にして光起電力素子を作製した。このようにして得た光起電力素子の変換効率（ E_{ff} ）、曲線因子（ FF ）、及び積層方向における抵抗値（ R_{se} ）を、実施例 1～3 の結果と対比させて、表 3 に示す。また、変換効率（ E_{ff} ）の中間層の膜厚依存性を示すグラフを図 8 に示す。

【表 3】

中間層膜厚 (nm)	Ni 中間層		
	E f f	F. F.	R s e
0	6. 1 5	0. 6 1 9	3 2
2	6. 2 6	0. 6 5 5	2 5. 2
5	6. 4 8	0. 6 8 3	2 3. 3
1 0	6. 6 2	0. 6 9 6	2 0. 5

中間層膜厚 (nm)	酸化タンタル中間層		
	E f f	F. F.	R s e
0			
2	6. 3 2	0. 6 4 8	2 8. 1
5	5. 6 4	0. 5 9 2	4 3. 9
1 0			

中間層膜厚 (nm)	酸化ジルコニウム中間層		
	E f f	F. F.	R s e
0			
2	5. 8 7	0. 6 1 1	3 1. 2
5	5. 1 8	0. 5 3 2	4 8. 7
1 0			

表 3 及び図 8 から明らかなように、酸化タンタル中間層や酸化ジルコニウム中間層を使用した場合は、その厚さを増大させるにしたがって、パッシベーション膜としての機能が增大するにも拘わらず、膜厚の増大に伴って、光起電力素子の積層方向の抵抗値 R s e が増大し、変換効率 (E f f) が劣化することが分かる。特に、中間層膜厚が 5 nm まで増大すると、中間層を設けない場合よりも変換効

率（ $E f f$ ）が劣化していることが分かる。また、酸化ジルコニウム中間層を用いた場合においては、厚さ 2 nm においても変換効率（ $E f f$ ）の低下が見られ、光起電力素子の性能向上に何ら寄与していないことが分かる。

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に即して本発明を説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。例えば、図 1 に示す光起電力素子においては、第 1 の導電型半導体層を p 型、第 2 の導電型半導体層を n 型としているが、両者を逆にすることもできる。同様に、図 2 及び図 3 に示す光起電力素子においては、第 1 の導電型半導体層を n 型、第 2 の導電型半導体層を p 型としているが、両者を逆にすることもできる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、基板と、この基板上に形成された第 1 の透明電極層と、この第 1 の透明電極層上に形成された発電層と、この発電層上に形成された第 2 の透明電極層とを具え、前記発電層は、第 1 の導電型の半導体膜、真性半導体膜、及び前記第 1 の導電型と異なる第 2 の導電型の半導体膜が順次に積層されてなる光起電力素子において、前記第 1 の透明電極層と前記発電層との間に所定の材料からなる中間層を設けているので、前記発電層を構成する第 1 の導電型の半導体膜、真性半導体膜、及び前記第 2 の導電型の半導体膜の膜質劣化を抑制して、発電効率（変換効率）を向上させることができる。したがって、実用的な太陽電池などを構成する半導体素子として好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 基板と、この基板上に形成された第1の透明電極層と、この第1の透明電極層上に形成された発電層と、この発電層上に形成された第2の透明電極層とを具え、前記発電層は、第1の導電型の半導体膜、真性半導体膜、及び前記第1の導電型と異なる第2の導電型の半導体膜が順次に積層されてなる光起電力素子であって、

前記第1の透明電極層と前記発電層との間に、酸化物を除く所定の材料からなる中間層を設けたことを特徴とする、光起電力素子。

2. 前記中間層の厚さが、0.5 nm～20 nmであることを特徴とする、請求項1に記載の光起電力素子。

3. 前記基板は所定の透光性材料からなるとともに、前記第2の透明電極層上において所定の金属材料からなる背面電極層を具え、前記中間層は、Fe、Ni、Cr、W、Ti、Ag、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とする、請求項1又は2に記載の光起電力素子。

4. 前記基板は、有機フィルムから構成されることを特徴とする、請求項3に記載の光起電力素子。

5. 前記基板は所定の金属材料からなり、前記中間層は、Fe、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とする、請求項1又は2に記載の光起電力素子。

6. 前記基板は、箔状のステンレスから構成されることを特徴とする、請求項5に記載の光起電力素子。

7. 前記基板は、所定の透光性材料からなる第1の基板と、所定の金属材料からなる第2の基板とがこの順に積層されてなり、前記中間層は、Fe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoの金属、並びにFe、V、Mn、Co、Zr、Nb、Pt、Ni、Cr、W、Ti、Ta、及びMoのシリサイドから構成される群より選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とする、請求項1又は2に記載の光起電力素子。

8. 前記第1の基板は、有機フィルムから構成されることを特徴とする、請求項7に記載の光起電力素子。

9. 前記第2の基板は、箔状のステンレスから構成されることを特徴とする、請求項7又は8に記載の光起電力素子。

10. 前記第1の透明導電膜は、ZnO膜であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一に記載の光起電力素子。

11. 前記第2の透明導電膜は、ITO膜であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一に記載の光起電力素子。

12. 前記発電層はプラズマCVD法で作製することを特徴とする、請求項1～11のいずれか一に記載の光起電力素子。

13. 前記発電層は、アモルファスシリコンから構成されていることを特徴とする、請求項1～12のいずれか一に記載の光起電力素子。

FIG. 1

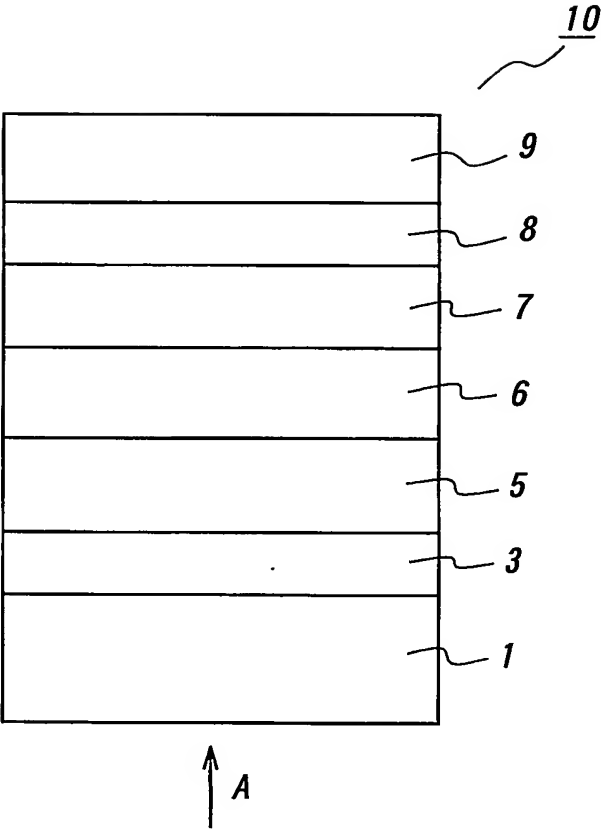


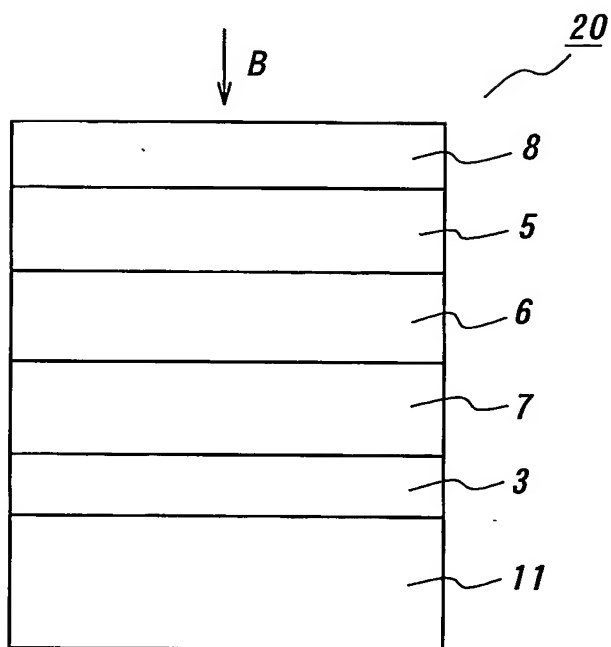
FIG. 2

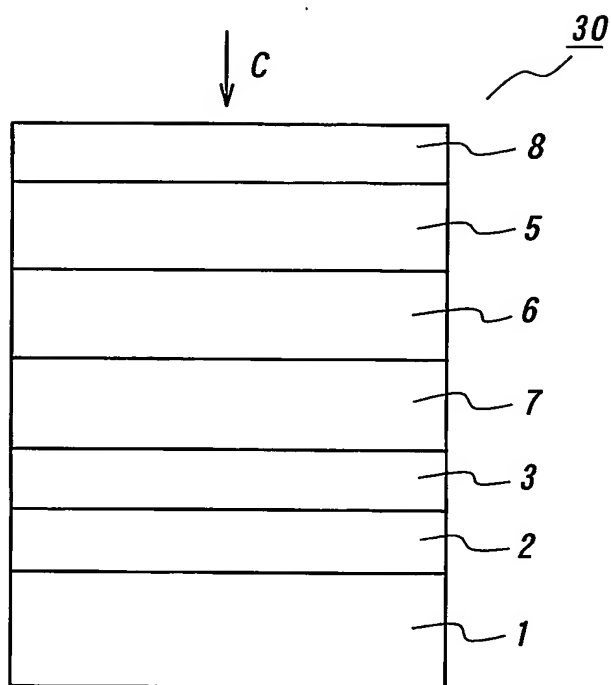
FIG. 3

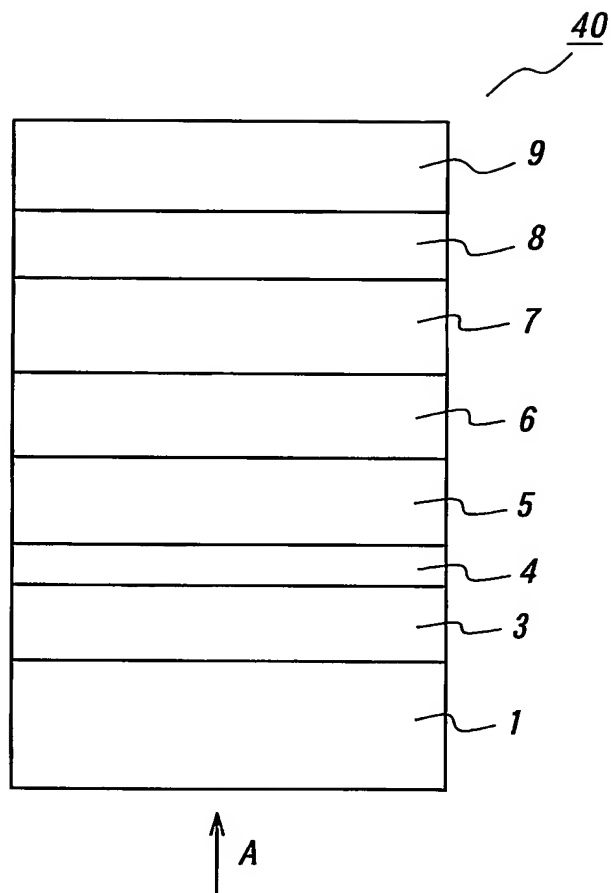
FIG. 4

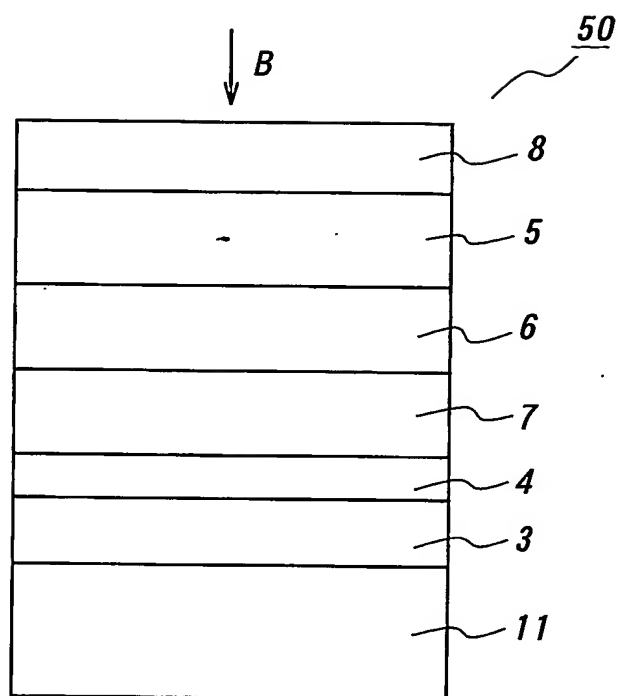
FIG. 5

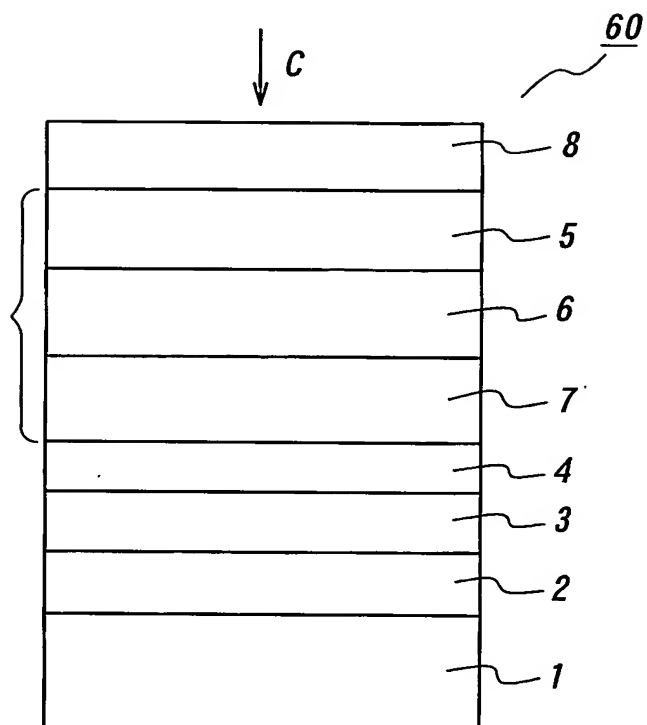
FIG. 6

FIG. 7

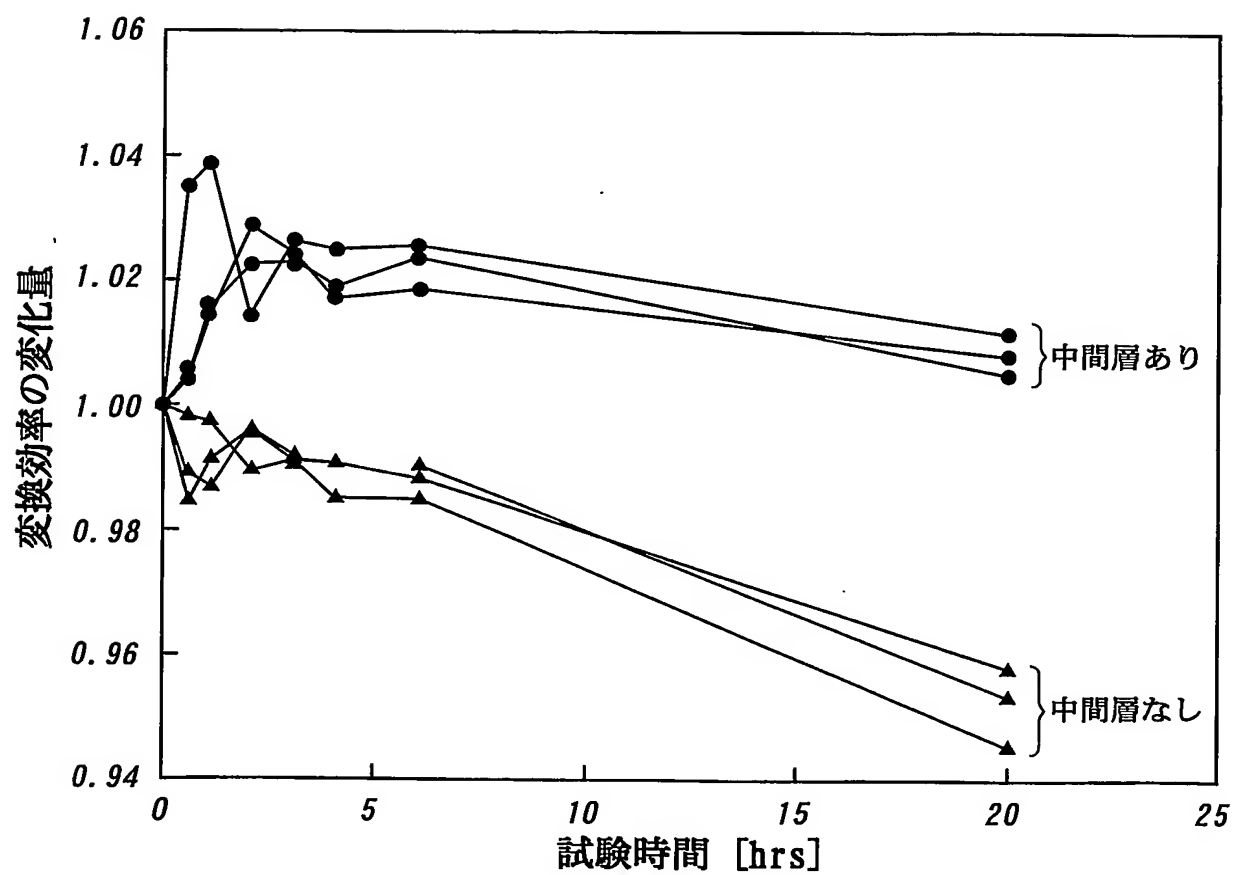
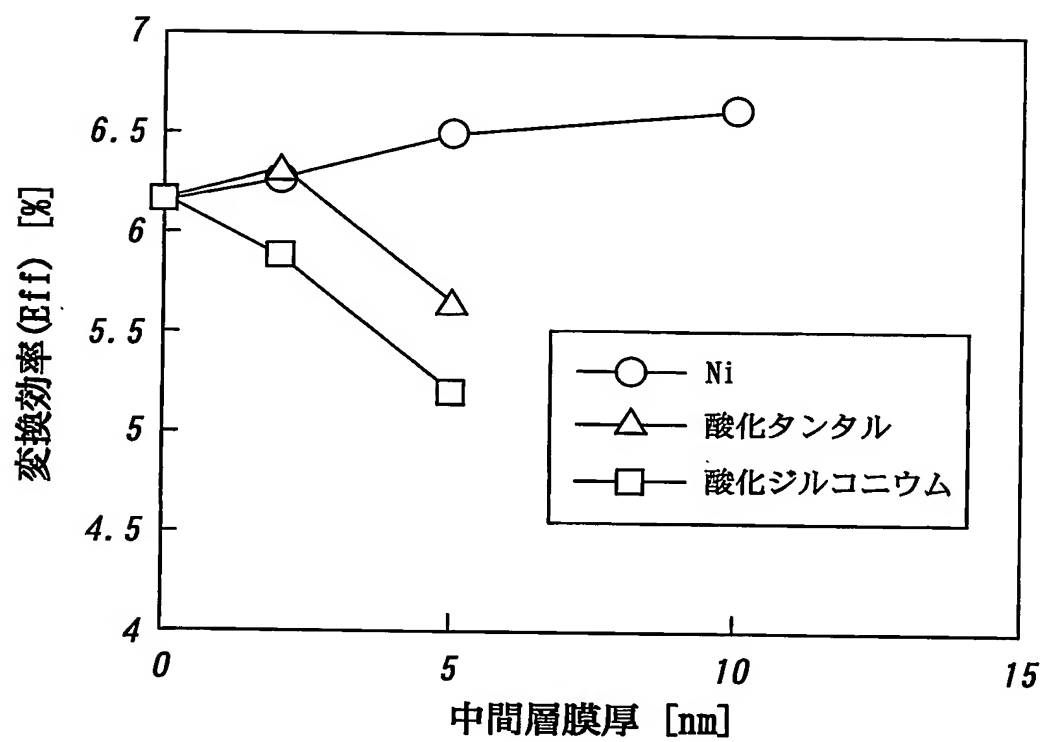


FIG. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L31/04-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-078473 A (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 12 May, 1983 (12.05.83), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-13
X	JP 58-092280 A (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 01 June, 1983 (01.06.83), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-13
X	JP 58-092281 A (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 01 June, 1983 (01.06.83), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 April, 2003 (10.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PC P03/00167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 02-111080 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 April, 1990 (24.04.90), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-13
X A	JP 08-288529 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 01 November, 1996 (01.11.96), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-4, 10-13 5-9
X A	JP 59-119874 A (Hoya Glass Works, Ltd.), 11 July, 1984 (11.07.84), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1, 2, 5-13 3, 4
A	JP 2001-244488 A (CANON KABUSHIKI KAISHA), 07 September, 2001 (07.09.01), Full text; Figs. 1 to 9 (Family: none)	1-13
A	US 5981864 A (CANON KABUSHIKI KAISHA), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text; Figs. 1 to 4 & JP 09-260695 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 31/04 - 31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公案 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 58-078473 A (株式会社諏訪精工舎) 1983.05.12, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-13
X	J P 58-092280 A (株式会社諏訪精工舎) 1983.06.01, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-13
X	J P 58-092281 A (株式会社諏訪精工舎) 1983.06.01, 全文, 第1-2図	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柏崎 康司

2K

3106

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
X	J P 02-111080 A (三菱重工業株式会社) 1990.04.24, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-13
X	J P 08-288529 A (富士電機株式会社) 1996.11.01, 全文, 図1-4	1-4, 10-13
A	(ファミリーなし)	5-9
X	J P 59-119874 A (株式会社保谷硝子) 1984.07.11, 全文, 図1-6	1, 2, 5-13
A	(ファミリーなし)	3, 4
A	J P 2001-244488 A (キヤノン株式会社) 2001.09.07, 全文, 図1-9 (ファミリーなし)	1-13
A	US 5981864 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 1999.11.09, 全文, Fig. 1-4 & J P 09-260695 A	1-13